



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 2 日
Date of Application:

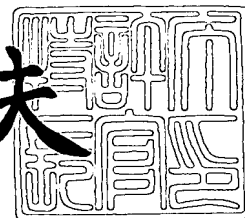
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 8 4 8 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 2 8 4 8 7]

出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02172JP

【提出日】 平成14年11月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/30
B01J 23/22
C07C 57/055

【発明の名称】 アクリル酸製造用触媒およびアクリル酸の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 柚木 弘己

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 谷本 道雄

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100073461

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006552

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712712

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル酸製造用触媒およびアクリル酸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モリブデンおよびバナジウムを必須成分とする出発原料混合液を加熱することによって得られる乾燥物を液状バインダーを用いて成形し焼成してなる、アクリル酸製造用触媒において、

前記液状バインダーが pH 7.0 ～ 10.0 の水性液である、ことを特徴とする、アクリル酸製造用触媒。

【請求項 2】

前記液状バインダーがアンモニウム根を含むバインダーである、請求項 1 に記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 3】

粒塊状の担体に担持されてなる、請求項 1 または 2 に記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項 4】

アクロレインを分子状酸素の存在下で接触気相酸化することによりアクリル酸を製造する方法において、

請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のアクリル酸製造用触媒を用いる、ことを特徴とする、アクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル酸の製造に用いる触媒、および、この触媒を用いるアクリル酸の製造方法に関する。詳しくは、活性、選択率および機械的強度等に優れたアクリル酸製造用触媒、および、この触媒の存在下に、アクロレインを分子状酸素の存在下で接触気相酸化することにより、アクリル酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アクロレインを接触気相酸化することによりアクリル酸を効率良く製造するための触媒（アクリル酸製造用触媒）として、モリブデンやバナジウムを必須成分として含む出発原料混合液から得られた触媒成分粉末に液状のバインダーを添加する等して成形、焼成してなる触媒が繁用されており、その製造方法について種々の提案がなされている。

これら製造方法としては、例えば、①出発原料混合液を蒸発乾固して得られた乾燥物に、ポリビニルアルコール、吸水能を有する樹脂および水を加え、混練した後、押出し成形する方法（例えば、特許文献 1 参照。）、②出発原料混合液を噴霧乾燥し、次いで 4 0 0℃で焼成して得られた焼成体を、水をバインダーとして用い、回転ドラム式担持装置などを用いて、担体に担持させる方法（例えば、特許文献 2 参照。）、③出発原料混合液を蒸発乾固・噴霧乾燥・ドラム乾燥および気流乾燥のいずれかの方法で乾燥して得られた乾燥物に、プロピルアルコールおよび水を添加、混合して押出し成形する方法（例えば、特許文献 3 参照。）、④出発原料混合液を噴霧乾燥し、次いで 4 0 0℃で焼成することによって得られた焼成体を、水および常圧での沸点または昇華温度が 1 0 0℃よりも高い有機化合物からなる液状バインダーを用いて担体に担持させる方法（例えば、特許文献 4 参照。）や、⑤出発原料混合液を乾燥した後、2 5 0～5 0 0℃で焼成することによって得られた焼成体を、グリセリン水溶液等をバインダーとして用いて転動造粒機により担体に担持させる方法（例えば、特許文献 5 および特許文献 6 参照。）などが挙げられる。

【0 0 0 3】

上記液状バインダーは、一般に、下記 1)～4)等を目的として用いている。すなわち、1)触媒成分粉末に適度な粘性や流動性を付与し、成形時における、成形機と触媒成分粉末との摩擦力や、触媒成分粉末どうしの摩擦力を低減すること、2)成形速度、成形体形状の均一性、歩留まりおよび作業性（ハンドリング性）などといった成形性の向上を図ること、3)触媒成分粉末どうしの結合力の向上（ひいては、触媒の機械的強度向上につながる。）や、担持触媒を得る場合にあっては担体と触媒成分粉末との結合や固着の促進・強化を図ること、あるいは

は、4) 成形後の加熱（例えば、焼成など）でバインダーが成形体から除去されることを利用して触媒に細孔を形成すること、である。

【0 0 0 4】

【特許文献 1】

特開平 5 - 9 6 1 8 3 号公報

【0 0 0 5】

【特許文献 2】

特開平 6 - 2 7 9 0 3 0 号公報

【0 0 0 6】

【特許文献 3】

特開平 8 - 1 0 6 2 1 号公報

【0 0 0 7】

【特許文献 4】

特開平 8 - 2 5 2 4 6 4 号公報

【0 0 0 8】

【特許文献 5】

特開平 8 - 2 9 9 7 9 7 号公報

【0 0 0 9】

【特許文献 6】

特開 2 0 0 1 - 7 9 4 0 8 号公報

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した従来の諸方法により得られるアクリル酸製造用触媒は、いずれも、触媒活性等の触媒性能や触媒自体の機械的強度がまだ十分なものではなかった。

そこで、本発明の解決しようとする課題は、アクリル酸の製造に用いることができる触媒であって、触媒活性等の触媒性能（出発原料の転化率や目的生成物の選択率）に優れ、かつ、非常に高い機械的強度をも備えるアクリル酸製造用触媒、および、これを用いるアクリル酸の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するための鋭意検討を行う過程において、押出し成形機や転動造粒機等の成形機を用いて出発原料混合液の乾燥物を成形する際に該乾燥物に添加する等して使用する、液状バインダーに着目した。

その結果、本発明者は、特定範囲のpH値を満たす水性液を上記液状バインダーとして用いて得られるアクリル酸製造用触媒であれば、上記課題を一挙に解決し得ることを見出した。そして、実際に、該触媒をアクロレイン等の接触気相酸化において用いたところ、アクリル酸が効率的に得られることも確認し、本発明を完成した。

【0012】

すなわち、本発明にかかるアクリル酸製造用触媒は、モリブデンおよびバナジウムを必須成分とする出発原料混合液を加熱することによって得られる乾燥物を液状バインダーを用いて成形し焼成してなる、アクリル酸製造用触媒において、前記液状バインダーがpH7.0～10.0の水性液であることを特徴とする。

また、本発明にかかるアクリル酸の製造方法は、アクロレインを分子状酸素の存在下で接触気相酸化することによりアクリル酸を製造する方法において、上記本発明にかかるアクリル酸製造用触媒を用いることを特徴とする。

【0013】

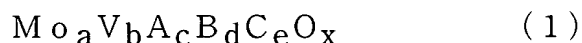
【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかるアクリル酸製造用触媒およびこれを用いるアクリル酸の製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。

本発明にかかるアクリル酸製造用触媒は、①モリブデンおよびバナジウムを必須成分とする出発原料混合液（水溶液または水性スラリーの状態である）を加熱して乾燥物を得る工程、②この乾燥物を液状バインダーを用いて成形する工程、③得られた成形体を焼成する工程、を経て得られるが、上記工程②においては液状バインダーとしてpH7.0～10.0の水性液を用いるようにしている。

【0014】

本発明にかかるアクリル酸製造用触媒は、モリブデンおよびバナジウムを必須金属元素とする酸化物および／または複合酸化物を含む触媒であって、アクロレインを接触気相酸化反応によりアクリル酸となし得るものであれば、いずれであっても良いが、モリブデンおよびバナジウムを必須金属元素とする酸化物および／または複合酸化物が、下記一般式（1）：



（ここで、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Aはニオブおよび／またはタングステン、Bはクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、Cはリン、スズ、アンチモンおよびテルルからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、ならびに、Oは酸素であり、a、b、c、d、eおよびxはそれぞれMo、V、A、B、CおよびOの原子比を表し、 $a=12$ のとき、 $1 \leq b \leq 14$ 、 $0 < c \leq 12$ 、 $0 < d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 10$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる数値である。）で表される金属元素組成の酸化物および／または複合酸化物であることが好ましい。

【0015】

上記モリブデンおよびバナジウムを必須金属元素とする酸化物および／または複合酸化物を得させるための出発原料については特段の制限はなく、一般にこの種の触媒に使用される金属元素のアンモニウム塩、硝酸塩、炭酸塩、塩化物、硫酸塩、水酸化物、有機酸塩および酸化物またはこれらの混合物を、複数組み合わせ用いればよいが、アンモニウム塩および硝酸塩が好適に用いられる。

上記出発原料の混合液（出発原料混合液）は、この種の触媒の製造に一般に用いられている方法により調製すればよく、例えば、上記出発原料を順次水に混合して水溶液あるいは水性スラリーとなるようにするが、出発原料の種類に応じて複数の水溶液または水性スラリーを調製した場合はこれらを順次混合すればよい。上記混合の条件（混合順序、温度、圧力、pH等）については特に制限はない。こうして得られた出発原料混合液は加熱して乾燥物とするが、乾燥物を得るための加熱方法および乾燥物の形態については、特に限定はなく、例えば、スプレ

ードライヤー、ドラムドライヤー等を用いて粉末状の乾燥物を得てもよいし、箱型乾燥機、トンネル型乾燥機等を用いて気流中で加熱してブロック状またはフレーク状の乾燥物を得てもよい。また、得られる乾燥物は、出発原料の混合液をそのまま乾燥させただけのもの（さらに高温で加熱処理した場合にあっては各種塩の分解等による揮発分が含まれているもの）であっても、その少なくとも一部が高温で加熱処理された焼成物（各種塩の分解等による揮発分が含まれていないもの）であってもよく、特に限定はされないが、なかでも前者が好ましい。

【0016】

得られた乾燥物は、必要に応じて適当な粒度の粉体を得るための粉碎工程や分級工程を経て、続く成形工程に送られる。

成形工程においては、得られた乾燥物を、液状バインダーを用いて成形するようにしている。具体的には、得られた乾燥物に対して液状バインダーを添加し混合しておいて成形する方法や、あるいは、乾燥物を所望の担体に担持する（担持触媒を得る）場合においては、該担体を液状バインダーで湿らせておいて、これに乾燥物を添加して担持する方法などが採用できる。

本発明においては、乾燥物を成形する際に用いる液状バインダーとして、pHが7.0～10.0の水性液を使用することが重要である。上記バインダーのpHは、より好ましくは7.5～9.5、さらに好ましくは8.0～9.0である。なお、本発明および本明細書においては、液状バインダーのpHはすべて25℃の状態での値を示すものとする。

【0017】

上記液状バインダーのpHが7.0未満であると、得られるアクリル酸製造用触媒において、触媒活性等の触媒性能（出発原料の転化率や目的生成物の選択率）、特にアクリル酸選択率が大きく低減し、ひいては目的生成物の収率を大きく低下させるものとなるおそれがあり、触媒の機械的強度も低くなるおそれがある上、その製造過程においては乾燥物の成形性に劣ることとなり、いびつなものばかりで所望の形状の触媒が得られないほか、例えば、押出し成形機により成形する場合は乾燥物を圧縮した際に粘性が必要以上に大きくなり成形速度が著しく低下して、最悪の場合、成形不可能となるおそれがある。また、転動造粒機により成

形する場合は造粒動作中に乾燥物の粘性が高くなり造粒した粒子どうしが付着・凝集してしまうおそれがあり、さらに、担持触媒を得る場合は乾燥物が担持槽内壁に多量に付着して歩留まりが悪くなるおそれがある。一方、上記液状バインダーのpHが10.0より高い場合は、得られるアクリル酸製造用触媒において、触媒活性等の触媒性能（出発原料の転化率や目的生成物の選択率）が低減し、ひいては目的生成物の収率を大きく低下させるものとなるおそれがあり、また、場合により（例えば、触媒の出発原料や液状バインダーの種類により）乾燥物どうしの付着力が弱くなることから十分な機械的強度が得られないおそれがある。

【0018】

pH値（25℃）が上記範囲を満たす液状バインダーを使用した場合、機械的強度が非常に高いアクリル酸製造用触媒が常に安定して得られる上、同時に、アクロレインの転化率およびアクリル酸の選択率の両触媒性能においても高い性能を発揮し得る触媒が得られる。さらに驚くべきことに、上記転化率および選択率の値から求まるアクリル酸の収率に関しては、イオン交換水等に代表される従来の液状バインダーを使用していた際には如何にしても到達できなかったレベルを常に安定して発揮し得る触媒が得られる。すなわち、上記特定の液状バインダーを用いて上述のアクリル酸製造用触媒を得るようにすれば、機械的強度、アクロレイン転化率、アクリル酸選択率およびアクリル酸収率のすべての機能・性能において非常に高いレベルを発揮し得る触媒が常に安定して得られる。

【0019】

上記特定範囲のpH値を満たし、本発明において用いることのできる液状バインダーとしては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、希アンモニア水、各種アンモニウム塩を含む水溶液、および、各種有機化合物を含む水溶液などが挙げられる。これらにおいては、物性上、上記特定範囲のpH値を満たさない状態を取り得ることがあるものであっても、本発明に用いる際に上記特定範囲のpH値に調節しておけばよい。また、一般的に、液状バインダーとしては、水（イオン交換水等）も用いられるが、通常の手扱いは、イオン交換水であっても空気中の炭酸ガスを吸収している状態で存在するため、そのpHは7.0ではなく、それ未満の弱酸性となる。

【0020】

上記アンモニウム塩を含む水溶液において、アンモニウム塩としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウムおよびクエン酸アンモニウムなどを用いることができる。なかでも、炭酸アンモニウムおよび硝酸アンモニウムが好ましい。

上記有機化合物を含む水溶液において、有機化合物としては、例えば、エタノールアミン、ピリジンおよびエチルアミンなどを用いることができる。また、メタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールなどのアルコール類や、グリセリンなどの本来塩基性の有機化合物でないものであっても、例えば、エタノール水溶液にアンモニア水等を添加して、pH値が上記特定範囲を満たすように調整するなどして使用できる。

【0021】

本発明においては、上記液状バインダーは、各種アンモニウム根を含むものであってもよい。各種アンモニウム根の供給源となる各種アンモニウム塩は、出発原料としても用いられることがあるが、加熱処理によって除去されやすく、最終的に得られるアクリル酸製造用触媒に悪い影響を与えることが少ない。

乾燥物に対して添加、混合する液状バインダーの量（添加量）は、特に限定されるわけではなく、採用する成形方法によって適宜設定すればよい。上記添加量が多すぎると、乾燥物の成形性が悪化し、成形ができなくなるおそれがあり、少なすぎると、乾燥物どうしの結合が弱くなり触媒の機械的強度が低くなったり、成形自体ができなくなるおそれがある。押出し成形により成形する場合は、最悪の場合、成形機が壊れるおそれがある。

【0022】

上記液状バインダー（上記特定範囲のpH値を満たす水性液）は、各種物質の水溶液や各種物質を添加、混合した形態でも使用することができる。該各種物質としては、成形性を向上させる成形助剤、触媒の強度を向上させる補強剤やバインダー、触媒に細孔を形成させる気孔形成剤として一般に用いられる物質などが挙げられる。これら物質としては、添加によって触媒性能（活性、目的生成物の選択性）に悪影響を及ぼさないものが好ましい。つまり、①焼成後に触媒中に残

存しない物質や、②焼成後に触媒中に残存するとしても触媒性能に対して悪影響を及ぼさない物質などである。

【0 0 2 3】

上記①の具体例としては、例えば、でんぷん、セルロース、メラミンシアヌレートなどが挙げられる。

上記②の具体例としては、例えば、補強剤として一般に知られているシリカ、アルミナ、ガラス繊維、炭化珪素、窒化珪素などが挙げられる。本発明によれば、製造される触媒は実用上十分な機械的強度を有しているが、更に高い機械的強度が必要な場合、これら補強剤が添加される。

これら各種物質は、添加量が過剰な場合、触媒の機械的強度が著しく低下する場合があるので、工業触媒として実用不可能な程度まで触媒の機械的強度が低下しない程度の量を添加することが好ましい。

【0 0 2 4】

本発明のアクリル酸製造用触媒は、乾燥物を一定の形状に成形した成形触媒であっても、あるいは、乾燥物を一定の形状を有する任意の不活性担体に担持させることによって成形した（担持されてなる）担持触媒であってもよい。上記不活性担体としては、例えば、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、チタニア、マグネシア、ステアタイト、炭化ケイ素などを用いることができる。

担持触媒の場合、担持率は 1 0 ～ 7 0 質量%であることが好ましく、より好ましくは 1 5 ～ 5 0 質量%である。

成形工程において採用できる成形方法としては、従来公知の方法・手段を用いればよく、例えば、押出し成形法（押出し成形機）、造粒法（転動造粒装置、遠心流動コーティング装置）、マルメライザー法などの成形方法が適用できる。

【0 0 2 5】

本発明のアクリル酸製造用触媒の形状は、特に限定はされず、例えば、円柱状、リング状、球状、不定形等任意の形状を選択できる。

本発明のアクリル酸製造用触媒の平均直径は、1 ～ 1 5 mmであり、好ましくは 3 ～ 1 0 mmである。

本発明のアクリル酸製造用触媒は、乾燥物を液状バインダーを用いて成形して

得られた成形体を、好ましくは $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $380^{\circ}\text{C}\sim 420^{\circ}\text{C}$ の温度で、 $1\sim 10$ 時間程度焼成することにより得られる。上記成形体の焼成の前に、焼成温度よりも低い温度で熱処理しておいてもよい。

【0026】

本発明にかかるアクリル酸の製造方法は、アクロレインを、分子状酸素の存在下、接触気相酸化することによりアクリル酸を製造する方法において、上記本発明にかかるアクリル酸製造用触媒を用いることを特徴とする。

アクロレインを接触気相酸化することにより、アクリル酸を製造する方法としては、触媒として本発明の触媒を使用する点を除けば特に制限はなく、一般に用いられている装置、方法および条件下で実施することができる。

上記アクロレインは、一般に、これを含む原料ガスの状態で接触気相酸化に供せられるが、このような原料ガスとしては、アクロレイン、酸素および不活性ガスからなる混合ガスはもとよりのこと、プロピレンを直接酸化して得られるアクロレイン含有の混合ガスも、必要に応じて空気または酸素、さらには水蒸気やその他のガスを添加して使用することができる。プロピレンを直接酸化して得られるアクロレイン含有の混合ガス中に含まれる副生成物としてのアクリル酸、酢酸、酸化炭素、プロパンあるいは未反応プロピレンなどは、本発明で使用するアクリル酸製造用触媒に対して何ら害をもたらすものではない。

【0027】

本発明における接触気相酸化反応は、単流通法とリサイクル法のいずれで行ってもよく、反応器としては固定床反応器、流動床反応器、移動床反応器などを用いることができる。

上記反応の条件について言えば、接触気相酸化反応によるアクリル酸の製造に一般に用いられている条件を採用することができ、例えば、 $1\sim 15$ 容量%（好ましくは $4\sim 12$ 容量%）のアクロレイン、 $0.5\sim 25$ 容量%（好ましくは $2\sim 20$ 容量%）の酸素、 $0\sim 30$ 容量%（好ましくは $0\sim 25$ 容量%）の水蒸気、および、 $20\sim 80$ 容量%（好ましくは $50\sim 70$ 容量%）の窒素などの不活性ガスなどからなる混合ガスを、 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $220\sim 380^{\circ}\text{C}$ ）の温度範囲で、 $0.1\sim 1\text{MPa}$ の圧力下に、 $300\sim 10000\text{hr}^{-1}$ （

STP) (好ましくは $500 \sim 5000 \text{ hr}^{-1}$ (STP)) の空間速度で、上記本発明のアクリル酸製造用触媒と接触させて反応させればよい。

【0028】

【実施例】

以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下では、便宜上、「質量部」を単に「部」と記すことがある。

以下の実施例・比較例における各種測定方法、算出方法の詳細を以下に示す。

<触媒強度の測定方法>

内径 25 mm、長さ 5000 mm のステンレス製反応管を鉛直方向に設置し、該反応管の下端を厚さ 1 mm のステンレス製受け板で塞ぐ。

【0029】

次いで、約 50 g の触媒を該反応管の上端から反応管内に落下させた後、反応管下端に設置したステンレス製受け板を外し、反応管から触媒を静かに抜き出す。抜き出した触媒を目開き 4 mm の篩で篩い、下記式により触媒強度を評価した。数値が高いほど触媒強度が高いことを意味する。

$$\left[\left(\text{篩い上に残った触媒の質量} \right) / \left(\text{反応管の上端から落下させた触媒の質量} \right) \right] \times 100$$

<担持率の算出方法>

$$\text{担持率 (質量\%)} = (\text{得られた触媒の質量} - \text{用いた担体の質量}) \div \text{得られた触媒の質量} \times 100$$

<アクロレインの転化率>

$$\text{アクロレイン転化率 (モル\%)}$$

$$= (\text{反応したアクロレインのモル数} / \text{供給したアクロレインのモル数}) \times 100$$

<アクリル酸の収率>

$$\text{アクリル酸収率 (モル\%)}$$

$$= (\text{生成したアクリル酸のモル数} / \text{供給したアクロレインのモル数}) \times 100$$

<アクリル酸の選択率>

$$= (\text{生成したアクリル酸のモル数} / \text{反応したアクロレインのモル数}) \times 100$$

－実施例 1－

(触媒調製)

純水 2 0 0 0 0 部を加熱混合しながら、モリブデン酸アンモニウム 3 0 0 0 部、メタバナジン酸アンモニウム 9 9 4 部、パラタングステン酸アンモニウム 5 7 4 部を溶解させた。別に純水 2 0 0 0 部を加熱混合しながら硝酸銅三水和物 9 5 8 部を溶解させた。得られた 2 つの水溶液を混合し、得られた混合液をドラムドライヤーで乾燥した後、 $500\mu\text{m}$ 以下に粉碎して粉末状の乾燥物を得た。

【0030】

25%アンモニア水とイオン交換水を混合して pH 7.3 (25℃) の液状バインダーを調製した。なお、イオン交換水としては、25℃における導電率が $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ であるものを用いた（以下、全ての実施例、比較例において同様である。）。

転動造粒機の回転皿に、直径が 4.5 mm～5.0 mm のシリカアルミナ担体を収容した。回転皿を水平面に対して 30° 傾斜させた状態で、回転数 15 rpm で回転させながら液状バインダーを噴霧した。10 分の処理後、粉末状の乾燥物を投入して担体に乾燥物を担持させた。次いで、これを取り出し、400℃で 6 時間空気雰囲気下で焼成して触媒 (1) を得た。触媒 (1) の酸素を除く金属元素組成は次の通りであった。また、触媒 (1) における担持率は 20.3 質量%であった。

【0031】

触媒 (1) : $\text{Mo}_{12}\text{V}_{6.0}\text{W}_{1.5}\text{Cu}_{2.8}$

(酸化反応)

触媒 (1) 1000 ミリリットルを直径 25 mm のステンレス製反応管に充填し、アクロレイン 4 容量%、酸素 5 容量%、水蒸気 40 容量%、窒素 51 容量% の混合ガスを導入し、反応温度 220℃、空間速度 1800h^{-1} (STP) で酸化反応を行った。アクロレインの転化率、アクリル酸の選択率およびアクリル酸の収率についての結果を表 1 に示す。

－実施例 2～4－

(触媒調製)

実施例 1 において、25%アンモニア水とイオン交換水の混合比を変えて、使用する液状バインダーの pH を変えた以外は、実施例 1 と同様にして、触媒 (2) ~ (4) をそれぞれ得た。触媒 (2) ~ (4) の酸素を除く金属元素組成は触媒 (1) と同様であった。

【0032】

触媒 (2) ~ (4) それぞれの調製時に用いた液状バインダーの pH、および、触媒 (2) ~ (4) それぞれにおける担持率を、表 1 に示す。

(酸化反応)

実施例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (2) ~ (4) をそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして、酸化反応を行った。アクロレインの転化率、アクリル酸の選択率およびアクリル酸の収率についての結果を表 1 に示す。

— 実施例 5、6 —

(触媒調製)

実施例 1 において、50 質量%硝酸アンモニウム水溶液 (硝酸アンモニウムをイオン交換水で溶解) と 25%アンモニア水を混合し、かつ、25℃での pH をそれぞれ pH 7.7、pH 9.3 に調整したものを液状バインダーとして用いた以外は、実施例 1 と同様にして、触媒 (5)、(6) を得た。触媒 (5)、(6) の酸素を除く金属元素組成は触媒 (1) と同様であった。

【0033】

触媒 (5)、(6) それぞれの調製時に用いた液状バインダーの pH、および、触媒 (5)、(6) それぞれにおける担持率を、表 1 に示す。

(酸化反応)

実施例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (5)、(6) をそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様の酸化反応を行った。アクロレインの転化率、アクリル酸の選択率およびアクリル酸の収率についての結果を表 1 に示す。

— 比較例 1、2 —

(触媒調製)

実施例 5、6 において、50 質量%硝酸アンモニウム水溶液 (硝酸アンモニウムをイオン交換水で溶解) と 25%アンモニア水との混合比を変えることにより

25℃におけるpHを変えたものを液状バインダーとして用いた以外は、実施例5、6と同様にして、触媒(c1)、(c2)をそれぞれ得た。触媒(c1)、(c2)の酸素を除く金属元素組成は触媒(1)と同様であった。

【0034】

触媒(c1)、(c2)それぞれの調製時に用いた液状バインダーのpH、および、触媒(c1)、(c2)それぞれにおける担持率を、表1に示す。

(酸化反応)

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(c1)、(c2)をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様の酸化反応を行った。アクロレインの転化率、アクリル酸の選択率およびアクリル酸の収率についての結果を表1に示す。

－比較例3－

(触媒調製)

実施例1において、液状バインダーとしてpH6.0のイオン交換水のみを用いた以外は、実施例1と同様にして、触媒(c3)を得た。触媒(c3)の酸素を除く金属元素組成は触媒(1)と同様であった。

【0035】

触媒(c3)における担持率は20.2質量%であった。

(酸化反応)

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(c3)を用いた以外は、実施例1と同様の酸化反応を行った。アクロレインの転化率、アクリル酸の選択率およびアクリル酸の収率についての結果を表1に示す。

－比較例4、5－

(触媒調製)

実施例1において、液状バインダーとして、50質量%硝酸アンモニウム水溶液(硝酸アンモニウムをイオン交換水で溶解)を用いた以外は、実施例1と同様にして、比較例4の触媒(c4)を得た。触媒(c4)の酸素を除く金属元素組成は触媒(1)と同様であった。

【0036】

また、実施例1において、液状バインダーとして、硝酸水溶液(濃硝酸とイオ

ン交換水を混合)を用いた以外は、実施例 1 と同様に、比較例 5 の触媒 (c 5) を得た。触媒 (c 5) の酸素を除く金属元素組成は触媒 (1) と同様であった。

触媒 (c 4)、(c 5) それぞれの調製時に用いた液状バインダーの pH、および、触媒 (c 4)、(c 5) それぞれにおける担持率を、表 1 に示す。

(酸化反応)

実施例 1 において、触媒 (1) の代わりに触媒 (c 4)、(c 5) をそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様の酸化反応を行った。アクロレインの転化率、アクリル酸の選択率およびアクリル酸の収率についての結果を表 1 に示す。

【0 0 3 7】

【表 1】

	触媒	バインダー		担持率 (質量%)	機械的 強度 (質量%)	アクリレン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクリル酸 収率 (%)
		種類	pH (25℃)					
実施例 1	(1)	アクリル酸水溶液	7.3	20.3	98.6	98.7	95.7	94.5
実施例 2	(2)	アクリル酸水溶液	8.5	20.1	99.1	99.4	95.6	95.0
実施例 3	(3)	アクリル酸水溶液	8.9	20.0	99.0	99.3	95.6	94.9
実施例 4	(4)	アクリル酸水溶液	9.7	20.0	98.8	98.6	95.8	94.5
実施例 5	(5)	硝酸アクリル酸水溶液 + アクリル酸水溶液	7.7	20.0	99.0	99.0	95.7	94.7
実施例 6	(6)	硝酸アクリル酸水溶液 + アクリル酸水溶液	9.3	20.2	99.1	99.1	95.4	94.5
比較例 1	(c1)	硝酸アクリル酸水溶液 + アクリル酸水溶液	10.8	20.0	97.5	97.4	94.5	92.0
比較例 2	(c2)	硝酸アクリル酸水溶液 + アクリル酸水溶液	12.3	20.1	97.4	96.2	95.0	91.4
比較例 3	(c3)	イオン交換水	6.0	20.2	97.1	98.7	94.7	93.5
比較例 4	(c4)	硝酸アクリル酸水溶液	4.4	20.3	96.6	98.6	94.5	93.2
比較例 5	(c5)	硝酸水溶液	3.0	20.1	96.3	98.4	94.4	92.9

【0038】

表 1 に示した結果によれば、本発明の実施例において得られた触媒（触媒（1）～（6））は、すべて非常に高い機械的強度を備えたものであり、それと同時

に、アクロレインの転化率およびアクリル酸の選択率の両性能においても非常に高い値を示し、極めて優れた触媒であると言える。しかも、触媒(1)～(6)は、アクリル酸の収率においては、特定の範囲のpH値(25℃)を満たしていない液状バインダー(イオン交換水等の液状バインダー)を用いて得られた触媒(触媒(c1)～(c5))のいずれにおいても達成されていないレベルを全て上回る結果となっている。この点は、上記機械的強度、アクロレイン転化率、アクリル酸選択率およびアクリル酸収率といった各機能・性能がすべて高いレベルにあるという作用効果とともに、触媒(c1)～(c5)に対する触媒(1)～(6)の顕著な作用効果であると言える。

【0039】

【発明の効果】

本発明によれば、アクリル酸の製造に用いることができる触媒であって、触媒活性等の触媒性能、すなわち出発原料の転化率や目的生成物の選択率に優れ、ひいては目的生成物の収率を安定して向上させることができるとともに、さらに、非常に高い機械的強度をも常に備えるアクリル酸製造用触媒、および、これを用いるアクリル酸の製造方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アクリル酸の製造に用いることができる触媒であって、触媒活性等の触媒性能（出発原料の転化率や目的生成物の選択率）に優れ、かつ、非常に高い機械的強度をも備えるアクリル酸製造用触媒、および、これを用いるアクリル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明にかかるアクリル酸製造用触媒は、モリブデンおよびバナジウムを必須成分とする出発原料混合液を加熱することによって得られる乾燥物を液状バインダーを用いて成形し焼成してなる、アクリル酸製造用触媒において、前記液状バインダーがpH 7.0～10.0の水性液であることを特徴とする。また、本発明にかかるアクリル酸の製造方法は、アクロレインを分子状酸素の存在下で接触気相酸化することによりアクリル酸を製造する方法において、上記本発明にかかるアクリル酸製造用触媒を用いることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 8 4 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1 . 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中心区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒